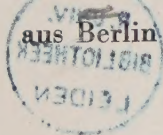


Über die Komplexbildung zwischen Natriumtriphosphat und zweiwertigen Metallionen unter besonderer Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Reimar Nachtrab



1960

Leipzig
Johann Ambrosius Barth
1960

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960
Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. K. Andreß
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange



Sonderdrucke aus: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,
Band 311, Seiten 1-31, Jahrgang 1961

Über die Komplexbildung von Natriumtriphosphat
mit zweiwertigen Metallionen. I

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Me(II)-Triphosphatkomplexen

VON KARL R. ANDRESS UND REIMAR NACHTRAB¹⁾

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, wie aus potentiometrischen Titrationskurven die Komplexbildungskonstanten verschiedener in Lösung nebeneinander vorliegender Me(II)-Triphosphatkomplexe bestimmt werden können. Nach einer Beschreibung der verwendeten Meßanordnung wird die rechnerische Auswertung der Titrationskurven dargelegt. Abschließend werden die ermittelten Komplexbildungskonstanten der Triphosphatkomplexe des Zinks, Cadmiums und Kupfers bei verschiedenen p_H -Werten angegeben.

Summary

The stability constants of different Me(II)-triphosphate complexes occurring simultaneously in solution can be derived from potentiometric titrations. The apparatus used and the procedure of calculation are described. Stability constants of Zn-, Cd-, and Cu-complexes with triphosphate are given for several p_H -values.

1. Einleitung

Bei der Untersuchung der Komplexbildung zwischen Natriumtriphosphat und zweiwertigen Metallionen trat die Frage auf, welche Komplexionen in einer Metallionen enthaltenden Natriumtriphosphatlösung vorliegen. Damit diese Frage geklärt werden konnte, mußten zunächst die Komplexbildungskonstanten aller der in Frage kommenden Me(II)-Triphosphatkomplexe bestimmt werden. Es kommen dabei im Prinzip Komplexe in Betracht, in welchen ein, zwei, drei oder vier Natriumatome des $Na_5P_3O_{10}$ durch zweiwertige Metallatome ersetzt sind. Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten dieser

¹⁾ Aus der Dissertation von R. NACHTRAB, Erlangen 1960.

Komplexe erschien es uns zweckmäßig, die Aktivitäten der freien Metallionen in Natriumtriphosphatlösungen potentiometrisch zu bestimmen. Es wurden deshalb die Triphosphatkomplexe des Zinks, Cadmiums und Kupfers näher untersucht. Auch aus Leitfähigkeitsmessungen²⁾ konnten, wenn auch ungenauer, die Komplexbildungskonstanten von Komplexen des Natriumtriphosphates mit Zink und Calcium nach einem ähnlichen Verfahren, wie es hier für potentiometrische Messungen beschrieben ist, errechnet werden.

Mit den erhaltenen Komplexbildungskonstanten konnten Aussagen über die wirklich in Lösung ablaufenden Komplexbildungsreaktionen und über die zwischen den einzelnen Komplexen vorliegenden Gleichgewichtsreaktionen sowie über die Zusammensetzung der in Lösungen vorliegenden Metalltriphosphatkomplexe gemacht werden.

Da aus den experimentell ermittelten Zellspannungen nur die Aktivitäten der freien Metallionen zu entnehmen waren, für die Berechnung der Komplexbildungskonstanten aber die Konzentrationen der freien Metallionen bekannt sein mußten, wurden die potentiometrischen Messungen mittels einer Konzentrationszelle durchgeführt, von deren einer Elektrodenlösung die Konzentration der Metallionen bekannt war. Damit aber auch die Aktivitätskoeffizienten der Metallionen in beiden Elektrodenlösungen gleich waren, wurde durch Zusatz von Natriumperchlorat als Fremdelektrolyt dafür gesorgt, daß die beiden Lösungen die gleiche Ionenstärke aufwiesen. Da nun Natriumionen ebenso wie Wasserstoffionen durch die Verdrängung der Metallionen die Stabilität der Me(II)-Triphosphatkomplexe vermindern und die Aktivität der freien Natriumionen bei der Komplexbildung zwischen Me(II)-Ionen und Natriumtriphosphat in unkontrollierbarer Weise erhöht wird, wurde ein großer Überschuß an Natriumperchlorat zugesetzt, so daß eine Erhöhung der Natriumionenaktivität bei der Komplexbildung ohne Einfluß blieb. Es wurde deshalb allen Lösungen so viel Natriumperchlorat zugesetzt, daß deren Ionenstärken stets $J = 1,5$ betrugen.

Es soll hier noch besonders hervorgehoben werden, daß die am Schlusse dieser Mitteilung angegebenen Komplexbildungskonstanten strenggenommen nur für Me(II)-Triphosphatkomplexe in einer Lösung von der Ionenstärke $J = 1,5$, unter Verwendung von NaClO_4 als Fremdelektrolyt gelten.

Die hier vorliegende erste Mitteilung soll die experimentelle Durchführung der potentiometrischen Titrations und die mathematische Auswertung der erhaltenen Titrationskurven behandeln. In den später folgenden Mitteilungen II und III werden die Bindungsverhältnisse in Metallpolyphosphatkomplexen und die Verwertung der erhaltenen Komplexbildungskonstanten hinsichtlich der Bildung der Me(II)-Triphosphatkomplexe beschrieben.

²⁾ O. SEBALD, Diplomarbeit, Erlangen 1959.

2. Experimentelles

2.1 Die potentiometrischen Messungen

Die Komplexbildungskonstanten der Metalltriphosphatkomplexe (Metall = Zn, Cd, Cu) wurden aus Metallionenkonzentrationen berechnet, welche an Lösungen gleichen Metallperchloratgehaltes aber verschiedenen Natriumtriphosphatgehaltes gemessen wurden. Die Messungen wurden nach Art einer potentiometrischen Titration durchgeführt. Es wurden bei dieser Titration 25 ml einer Lösung vorgelegt, welche pro Liter $1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ und $1,1 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enthielt. Außerdem enthielt die Lösung noch so viel Natriumperchlorat, daß die Ionenstärke der Lösung $J = 1,5$ betrug. Diese vorgelegte Lösung wurde mit einer zweiten Lösung titriert, welche im Liter $1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ und $8,0 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ enthielt. Diese zweite Lösung war ebenfalls mit Natriumperchlorat auf die Ionenstärke $J = 1,5$ eingestellt.

Während der Titration wurde als Zellspannung das Metallpotential der Versuchslösung gegen das Metallpotential einer $1,0 \cdot 10^{-3}$ -molaren $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung der Ionenstärke $J = 1,5$ (NaClO_4 als Fremdelektrolyt) gemessen. Es wurde auf diese Weise die Abhängigkeit der Metallionenkonzentration von der Gesamtmenge des in der Versuchslösung enthaltenen Natriumtriphosphates bestimmt, da die gemessenen Zellspannungen ein direktes Maß für die Konzentrationen der in der Versuchslösung noch frei vorhandenen Metallionen sind.

2.2 Beschreibung der Meßanordnung

2.2.1 Die Versuchselektrode

Da Luftsauerstoff die Potentialmessungen erheblich störte, mußten die Messungen unter Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden.

Es wurde ein Gefäß von etwa 60 ml Inhalt verwendet (Abb. 1), welches einem Wasserstoffelektrodengefäß ähnlich war. Der Boden dieses Gefäßes war bei den Messungen mit Zink und Cadmium von etwa 25 g halbfestem Zink- bzw. Cadmiumamalgam³⁾ (6 bis 8% Zn bzw. Cd) bedeckt. In dem Elektrodengefäß befanden sich 25 bis 50 ml Versuchslösung. Es war durch einen mit fünf Bohrungen versehenen Gummistopfen verschlossen. Durch eine dieser Bohrungen war ein Gaseinleitungsrohr für Wasserstoff eingeführt, welches bis nahe an die Oberfläche des Amalgams reichte. Dadurch wurde erreicht, daß der eingeleitete Wasserstoff die Lösung umrührte und zugleich die gelöste Luft verdrängte. Die zweite Bohrung enthielt ein Glasrohr, durch welches der Wasserstoff über eine Wasserfalle wieder entweichen konnte. Durch die dritte Bohrung erfolgte die Ableitung des Potentials. Bei den Amalgamelektroden wurde dabei wie folgt verfahren: Damit während der Messungen stets eine saubere Oberfläche vorhanden war, mußte das Amalgam vor jeder Ablesung der Zellspannung kurz durchgerührt werden. Dieses Rühren wurde durch den das Potential ableitenden Platindraht bewirkt.

Bei den Messungen mit Kupfer diente ein Kupferdraht von etwa 1,5 mm Durchmesser als Metallelektrode. Dieser Draht war durch einen Gummistopfen geführt. Damit bei den Messungen reproduzierbare Werte erhalten werden konnten, mußte der Kupferdraht vor jeder Messung kurz in verdünnter Salpetersäure abgeätzt werden. Das Potential blieb dann etwa 20 Sekunden lang konstant.

³⁾ Zur Darstellung des Amalgams wurde das Metall elektrolytisch auf Quecksilber abgeschieden. Kathoden- und Anodenraum waren durch ein Tondiaphragma voneinander getrennt.

Durch die vierte Bohrung des die Versuchselektrode abschließenden Gummistopfens reichte die Spitze einer 25 ml-Bürette.

Die fünfte Bohrung diente zur Einstellung des p_H -Wertes der Versuchslösung. Da bei der Verwendung eines üblichen Puffergemisches die Gefahr der Komplexbildung zwischen den Metallionen und den Puffersubstanzen bestand, wurde die p_H -Einstellung der Versuchslösung durch Zusatz geringster Mengen von Salzsäure bewirkt. Dazu wurde wie folgt verfahren:

Durch die fünfte Bohrung reichte ein Glasrohr, welches zu einer nicht zu dünnen Kapillare ausgezogen worden war und möglichst tief in die Versuchslösung eintauchte. Durch diese Kapillare konnte in die Versuchslösung mit Hilfe eines Gummiballes mit

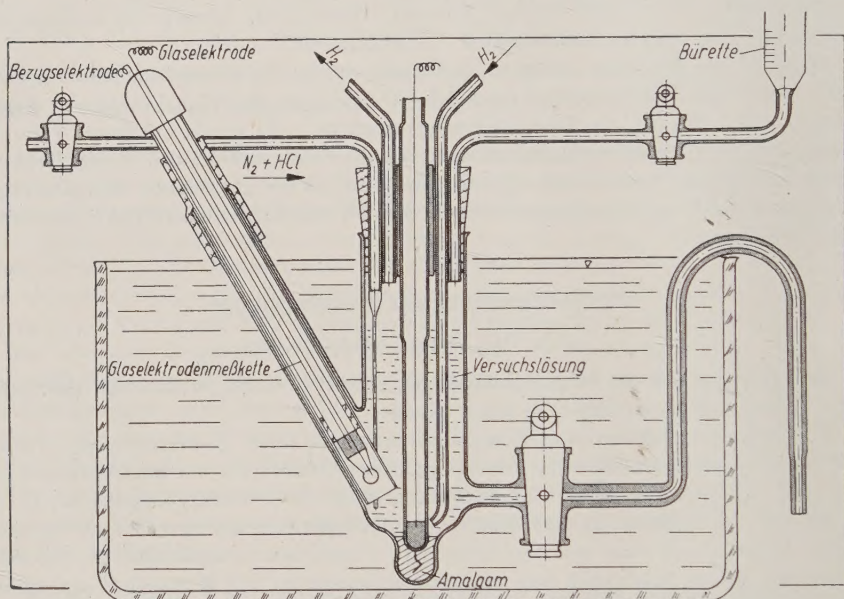


Abb. 1. Titrationsgefäß mit Elektrodenanordnung

Chlorwasserstoff beladener Stickstoff eingedrückt werden. Die Beladung des Stickstoffes mit Chlorwasserstoff wurde in der Weise durchgeführt, daß Stickstoff aus einem Gasometer mit Hilfe des Gummiballes durch eine mit Salzsäure beschickte Gaswaschflasche mit Fritte gedrückt wurde. Die Dichte der Salzsäure betrug je nach dem einzustellenden p_H -Wert 1,11–1,15. Die Waschflasche war durch ein mit einem Glashahn versehenem Glasrohr mit der in die Versuchslösung eintauchenden Kapillare verbunden. Die Messung des p_H -Wertes der Lösung erfolgte mit einer Glaselektrodenmeßkette⁴⁾, welche durch einen seitlich an das Elektrodengefäß schräg angesetzten Tubus in die Versuchslösung eintauchte. Die Eichung der Glaselektrodenmeßkette erfolgte durch eine Pufferlösung, welche pro Liter 1,5 Mol Natriumperchlorat enthielt. Die Pufferlösung wurde vor der Eichung der Glaselektrode mit einer Chinhydronelektrode gemessen.

⁴⁾ Die p_H -Messungen wurden mit einer Einstab-Glaselektrodenmeßkette Type 402 S von der Firma Dr. W. Ingold G.m.b.H. Frankfurt/Main, ausgeführt.

Die Einstellung des p_H -Wertes der Versuchslösung erfolgte in der Weise, daß in die Versuchslösung, deren p_H -Wert größer als der einzustellende p_H -Wert war, solange unter kräftigem Rühren chlorwasserstoffbeladener Stickstoff eingeleitet wurde, bis sich der gewünschte p_H -Wert eingestellt hatte. Der p_H -Wert der Lösung wurde dabei laufend mit Hilfe der Glaselektrodenmeßkette und einem Meßverstärker⁵⁾ verfolgt. Hatte sich der gewünschte p_H -Wert der Lösung eingestellt, so wurde rasch der Glashahn zwischen Versuchselektrode und Waschflasche geschlossen. Bei den Messungen bei $p_H = 8,0$ wurden der Versuchslösung zuerst zwei Tropfen n-NaOH zugesetzt, wonach dann der p_H -Wert der Versuchslösung etwa 9 betrug. Wie oben beschrieben wurde dann der p_H -Wert der Versuchslösung auf $p_H = 8,0$ eingestellt. Da sich der p_H -Wert der Versuchslösung im Laufe der Titration ständig in Richtung höherer p_H -Werte verschob, mußte diese p_H -Einstellung nach jedem Zusatz von Titrationslösung wiederholt werden.

2.22 Die Bezugsselektrode

Als Bezugsselektrode diente eine Metallelektrode. Das Elektrodengefäß war dem Versuchselektrodengefäß analog gestaltet. Es fehlte bei diesem lediglich der seitliche Tubus für die Glaselektrodenmeßkette und das Einleitungsrohr für $N_2 + HCl$ zur p_H -Einstellung. Bei den Messungen mit Zink und Cadmium wurde für die Bezugsselektrode das gleiche Amalgam wie für die Versuchselektrode verwendet. Als Metallsalzlösung diente eine Lösung von 10,0 ml 0,1 m-Me(ClO_4)₂ und 218,28 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ (= 1,497 Mol), welche mit Wasser zu 1000-ml aufgefüllt worden war. $[Me^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$; $J = 1,5$.

Das Potential dieser Bezugsselektroden betrug gegen eine gesättigte Kalomelektrode bei 25 °C:

Zink:	—	1095 mV
Cadmium:	—	735 mV
Kupfer:	+	11 mV

Die elektrolytische Verbindung beider Elektroden erfolgte über seitlich an den Elektrodengefäßen angesetzte Elektrolytheber, welche mit 1,5 m- $NaClO_4$ -Lösung gefüllt waren und in ein Becherglas mit 1,5 m- $NaClO_4$ -Lösung eintauchten. Um eine Vermischung der Elektrolytlösung mit dem Zwischenelektrolyten zu verhindern, waren die Elektrolytlösungen jeweils durch einen quergestellten, nicht gefetteten Glashahn von dem Zwischenelektrolyten getrennt.

Die beiden Elektroden befanden sich in einer mit Wasser gefüllten Glaswanne. Die Temperatur des Wassers wurde mittels Kontaktthermometer, Tauchsieder und Rührer bei einer Temperatur von 25 °C gehalten.

2.3 Durchführung der potentiometrischen Messungen

Zur Durchführung der potentiometrischen Titrationsen wurden zu 25 ml einer Lösung I, welche sich in dem Versuchselektrodengefäß befand, bestimmte Mengen einer Lösung II mittels einer Bürette zugesetzt.

Lösung I:

$$\begin{aligned} 52,90 \text{ mg } Na_5P_3O_{10} \cdot 6 H_2O &= 1,111 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \\ 21,16 \text{ g } NaClO_4 \cdot H_2O &= 0,1506 \text{ Mol} \end{aligned}$$

wurden in Wasser gelöst und im Meßkolben zu 100 ml aufgefüllt. Unmittelbar vor den Messungen wurden zu dieser Lösung 1,01 ml einer 0,1 m-Me(ClO_4)₂-Lösung zugesetzt.

⁵⁾ Es wurde ein Labor- p_H -Meter der Firma Hartmann u. Braun, Frankfurt/Main, verwendet.

In der Lösung I lagen dann folgende Salze in den angegebenen Konzentrationen vor:

$[\text{Me}(\text{ClO}_4)_2]$	$= 1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$	$= 1,1 \cdot 10^{-3}$
$[\text{NaClO}_4]$	$= 1,4931$

Lösung II:

384,7 mg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$= 8,081 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}$
20,48 g $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$= 0,1458 \text{ Mol}$

wurden in Wasser gelöst und im Meßkolben zu 100 ml aufgefüllt. Unmittelbar vor den Messungen wurden zu dieser Lösung 1,01 ml einer $0,1 \text{ m-Me}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung zugesetzt.

In der Lösung II lagen dann folgende Salze in den angegebenen Konzentrationen vor:

$[\text{Me}(\text{ClO}_4)_2]$	$= 1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$	$= 8,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{NaClO}_4]$	$= 1,443$

Dadurch, daß die beiden Lösungen den gleichen Metallperchloratgehalt aufwiesen, wurde erreicht, daß auch der Metallperchloratgehalt der Versuchslösung konstant blieb ($= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) und sich während der Titration nur deren Natriumtriphosphatgehalt änderte. Aus der Zellspannung konnte somit bei gleichbleibendem Metallperchloratgehalt die Konzentration der freien Metallionen in Abhängigkeit vom Natriumtriphosphatgehalt der Versuchslösung bestimmt werden.

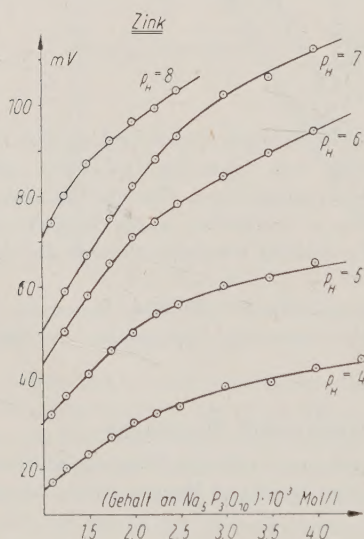


Abb. 2. Titrationskurven des Systems Zink/Natriumtriphosphat

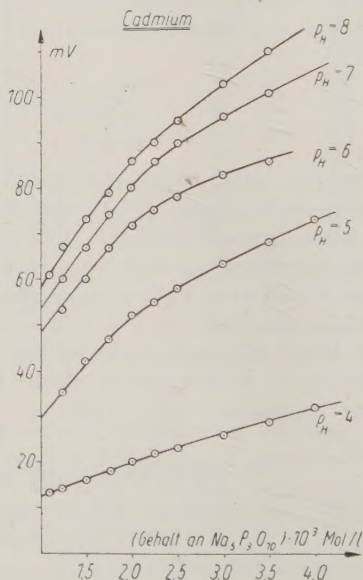


Abb. 3. Titrationskurven des Systems Cadmium/Natriumtriphosphat

In das Elektrodengefäß der Versuchselektrode wurden 25 ml Lösung I, in das Gefäß der Bezugselektrode etwa 25 ml einer Lösung von der Metallionenkonzentration $1,0 \cdot 10^{-3}$ und der Ionenstärke 1,5 eingefüllt. Darauf wurden in beide Elektrodengefäße etwa 25 g Amalgam eingebracht. Die Elektrodengefäße wurden verschlossen und Wasserstoff

durchgeleitet. Der Wasserstoff wurde aus einer Stahlflasche entnommen und durch eine mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gefüllte Waschflasche geleitet. Zugleich wurde durch Eindrücken von mit Chlorwasserstoff beladenem Stickstoff der p_{H} -Wert der Versuchslösung eingestellt. Während der p_{H} -Messungen, welche wie schon beschrieben, mit einer hochohmigen Glaselektrode und einem Meßverstärker durchgeführt wurden, war es zweckmäßig, den Thermostaten durch einen doppelpoligen Ausschalter vom Netz zu trennen. Nach etwa 3 Minuten wurde das Amalgam kurz durchgerührt, der Wasserstoffstrom abgestellt und die Spannung der Zelle gemessen. Bei den Messungen mit Zink und Cadmium diente dazu ein Präzisions-Jonometer der Firma Lautenschläger, München, mit Mikroskopablesung des Nullinstrumentes. Bei den Messungen mit Kupfer, bei welchen, wie schon beschrieben, kein Amalgam sondern Kupferdrähte verwendet wurden, mußte die Messung der Zellspannung sehr rasch erfolgen. Deshalb wurde hier zur Messung der Zellspannung der zur p_{H} -Messung verwendete Meßverstärker benützt, welcher ein sehr rasches Ablesen erlaubte. Die Ablesegenauigkeit betrug bei beiden Instrumenten $\pm 0,4$ mV. Nach erfolgter Messung wurde aus der Bürette eine bestimmte Menge Lösung II der Versuchslösung zugesetzt, der Wasserstoffstrom wieder angestellt, die p_{H} -Einstellung der Versuchslösung wiederholt und wie beschrieben die Spannung der Meßzelle erneut gemessen. Auf diese Weise wurde die Zellspannung in Abhängigkeit vom Natriumtriphosphatgehalt der Versuchslösung bei verschiedenen p_{H} -Werten gemessen. Jede Meßreihe wurde zur Prüfung auf ihre Reproduzierbarkeit zweimal durchgeführt.

Eine graphische Darstellung der erhaltenen Meßwerte wird in den Abbn. 2, 3 u. 4 wiedergegeben.

3. Auswertung der Titrationskurven

Den so erhaltenen Titrationskurven wurden zur weiteren Berechnung der Komplexbildungskonstanten jeweils zehn Punkte entnommen und der Auswertung zugrunde gelegt. Es war zunächst erforderlich aus der Zellspannung die jeweilige Metallionenkonzentration zu bestimmen.

3.1 Berechnung der Konzentration der freien Metallionen

Für die gemessene Zellspannung gilt:

$$U = 29,5 \cdot \log \frac{B^{\text{a}}_{\text{Me}^{2+}}}{v^{\text{a}}_{\text{Me}^{2+}}}$$

U = Zellspannung in mV; $B^{\text{a}}_{\text{Me}^{2+}}$ = Metallionenaktivität in der Bezugslösung; $v^{\text{a}}_{\text{Me}^{2+}}$ = Metallionenaktivität in der Versuchslösung.

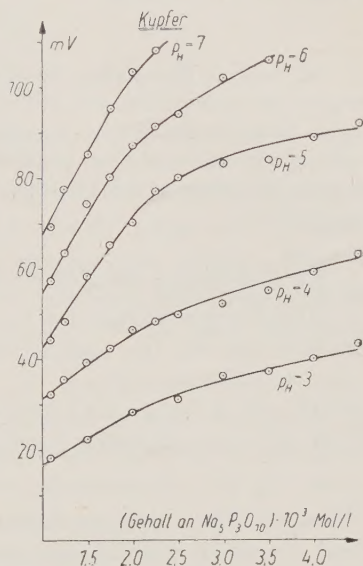


Abb. 4. Titrationskurven des Systems Kupfer/Natriumtriphosphat

Da die beiden Lösungen in der Bezugselektrode und Versuchselektrode die gleiche Ionenstärke aufweisen, konnten die Aktivitäten in obiger Gleichung durch die Konzentrationen ersetzt werden. Die Metallionenkonzentration der Versuchslösung berechnet sich daher nach folgender Gleichung:

$$U = 29,5 \cdot \log \frac{B[Me^{2+}]}{V[Me^{2+}]}$$

Die weitere Berechnung der Komplexbildungskonstanten aus den Titrationskurven erfolgte im wesentlichen nach einer Methode, welche LEDEN⁶⁾ zur Berechnung von Cadmium-Halogeno-Komplexen anwandte. Die durchgeführten Berechnungen waren sehr umfangreich und es soll hier nur die verwendete Methode beschrieben werden. Im einzelnen wurden die Berechnungen mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine Type IBM650⁷⁾ ausgeführt⁸⁾.

3.2 Berechnung der Komplexbildungskonstanten aus der Titrationskurve

Die Konzentration der in der Versuchslösung noch frei vorhandenen Metallionen ist bei gegebenen Gehalten an Metallperchlorat und Natriumtriphosphat durch die Komplexbildungskonstanten der Metalltriphosphatkomplexe bedingt. Da in diese Komplexbildungskonstanten auch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung mit eingeht, wurde diese daraus entstehende Schwierigkeit dadurch beseitigt, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung konstant gehalten wurde und die Komplexbildungskonstanten bei verschiedenen p_H -Werten bestimmt wurden.

Schreibt man für das von den Metallionen ungebundene Natriumtriphosphat $P_3O_{10}^{5-}$ (in Wirklichkeit liegt ja vor allem das Ion $H_2P_3O_{10}^{3-}$ vor), so lassen sich die Komplexbildungskonstanten der $Me(II)$ -Triphosphatkomplexe durch die weiter unten angegebenen Beziehungen wiedergeben. Bei der Formulierung dieser Massenwirkungsgleichungen wurde nach dem Schema verfahren, daß von den fünf Natriumatomen des $Na_5P_3O_{10}$ nacheinander ein, zwei, drei oder vier Natriumatome durch zweiwertige Metallatome ersetzt werden können. Eine Verbindung der Zusammensetzung $Me_5^{II}(P_3O_{10})_2$, bei welcher alle fünf Natriumatome durch $Me(II)$ -Atome ersetzt sind, wurde hier nicht weiter berücksichtigt. Eine solche Verbindung liegt nur in Lösungen mit großem

⁶⁾ I. LEDEN, Z. physik. Chem. Abt. A 188, 160 (1941).

⁷⁾ Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. A. WALTHER, Vorstand des Instituts für praktische Mathematik der Technischen Hochschule in Darmstadt, sowie Herrn Dipl.-Math. G. HUND und Herrn Dipl.-Phys. v. PESCHKE für ihr bereitwilliges Entgegenkommen bei der Überlassung der Rechenmaschine, sowie für ihre Hilfe und Beratung bei der Durchführung dieser Rechnungen, herzlichst zu danken.

⁸⁾ Eine Berechnung dieser Art ist von Hand in der Diplomarbeit von R. NACHTRAB, Erlangen 1958, ausgeführt worden.

Metallionenüberschuß vor, wo aber dann schwerlösliche Niederschläge auftreten⁹⁾.

$$K_1 = \frac{[\text{Me}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}]^2}$$

$$K_2 = \frac{[\text{MeP}_3\text{O}_{10}^{5-}]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{Me}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}]}{[\text{Me}^{2+}]^3 \cdot [\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}]^2}$$

$$K_4 = \frac{[\text{Me}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{-}]}{[\text{Me}^{2+}]^2 \cdot [\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}]}$$

Es soll an dieser Stelle besonders bemerkt werden, daß in die obigen Gleichungen die Konzentrationen der Ionen eingesetzt wurden. Damit die Rechenmethode nach LEDEN angewendet werden konnte, war es zunächst erforderlich, für die vier Metalltriphosphatkomplexe eine gemeinsame Formulierung zu finden. Es wurde dazu die Form $[\text{Me}_i(\text{P}_3\text{O}_{10})_i]$; ($i = 3, 4, 6, 12$) gewählt.

Der Einfachheit wegen wird im folgenden $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ mit A (= Anion) abgekürzt. Weiterhin werden die elektrischen Ladungen der Ionen nicht mehr geschrieben. Es ist somit:

$$K_1 = \frac{[\text{MeA}_2]}{[\text{Me}] \cdot [\text{A}]^2}; \quad K_1^6 = \frac{[\text{MeA}_2]^6}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^{12}} = \frac{[\text{Me}_6\text{A}_{12}]}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^{12}} = \beta_{12}$$

$$K_2 = \frac{[\text{MeA}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{A}]}; \quad K_2^6 = \frac{[\text{MeA}]^6}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^6} = \frac{[\text{Me}_6\text{A}_6]}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^6} = \beta_6$$

$$K_3 = \frac{[\text{Me}_3\text{A}_2]}{[\text{Me}]^3 \cdot [\text{A}]^2}; \quad K_3^2 = \frac{[\text{Me}_3\text{A}_2]^2}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^4} = \frac{[\text{Me}_6\text{A}_4]}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^4} = \beta_4$$

$$K_4 = \frac{[\text{Me}_2\text{A}]}{[\text{Me}]^2 \cdot [\text{A}]}; \quad K_4^3 = \frac{[\text{Me}_2\text{A}]^3}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^3} = \frac{[\text{Me}_6\text{A}_3]}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^3} = \beta_3.$$

Die Einführung der Verbindungen Me_6A_{12} , Me_6A_6 , Me_6A_4 , Me_6A_3 und die damit erfolgte Verwendung der β -Werte hat ausschließlich für die im folgenden durchgeführte Rechnung Bedeutung. Es sind dadurch lediglich die vier Komplexbildungskonstanten auf die gemeinsame Form

$$\beta_i = \frac{[\text{Me}_i\text{A}_i]}{[\text{Me}]^i \cdot [\text{A}]^i}; \quad (i = 3, 4, 6, 12) \quad (1)$$

gebracht worden.

Bezeichnet man die in einem Liter Versuchslösung enthaltenen Mole $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ mit x ($= 1,0 \cdot 10^{-3}$, blieb während der Titration konstant)

⁹⁾ Es stimmen zwar die hier für die Komplexe angegebenen Formeln mit den Formeln für die wirklich vorliegenden Komplexe, wie sie in späteren Mitteilungen noch diskutiert werden, nicht überein, doch sei hier diese vereinfachte Formulierung erlaubt, weil sie übersichtlicher ist und für die hier notwendigen stöchiometrischen Betrachtungen völlig ausreicht.

und die Anzahl der in einem Liter Versuchslösung enthaltenen Mole $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ mit y (wurde im Laufe der Titration verändert), so gilt folgendes:

$$x = [\text{Me}] + 6 \cdot \sum [\text{Me}_6\text{A}_i] \quad (2)$$

$$y = [\text{A}] + \sum i \cdot [\text{Me}_6\text{A}_i]. \quad (3)$$

Es wird nun für die Durchführung der Rechnung weiter angenommen, daß in der Lösung nur ein Metalltriphosphatkomplex vorliegt, welcher die Zusammensetzung $[\text{Me}_6\text{A}_N]$ haben soll. Dieses N stellt einen Durchschnittswert dar und hängt vom Verhältnis der Konzentrationen der wirklich vorhandenen Metalltriphosphatkomplexe ab. $N/6$ stellt die Anzahl der im Mittel von einem Metallion gebundenen P_3O_{10} -Reste dar. Da sich die Konzentrationen der Metalltriphosphatkomplexe während der Titration verschieden ändern, ändert sich auch der Wert von N während der Titration ständig.

N ist gegeben durch:

$$N = \frac{\sum i \cdot [\text{Me}_6\text{A}_i]}{\sum [\text{Me}_6\text{A}_i]}. \quad (4)$$

Durch Zusammenfassen der Gleichungen 2–4 erhält man:

$$[\text{A}] = y - N \cdot \frac{x}{6} + N \cdot \frac{[\text{Me}]}{6}. \quad (5)$$

Nach Gl. (5) kann man, falls N jeweils bekannt ist (die Methode, nach welcher N berechnet werden kann, wird später noch beschrieben), zu jedem y -Wert im Verlaufe der Titration den zugehörigen Wert für $[\text{A}]$ berechnen. Die Konzentration der freien Metallionen kann leicht aus der bei einem bestimmten y gemessenen Zellspannung berechnet werden.

Sind für eine Reihe von y -Werten die zugehörigen Werte für N , $[\text{A}]$ und $[\text{Me}]$ bekannt, so kann durch Zusammenfassen der Gln. (1–5) folgende Funktion von $[\text{A}]$ aufgestellt werden:

$$F_1([\text{A}]) = \frac{y - [\text{A}]}{N \cdot [\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^3} = \sum \beta_i \cdot [\text{A}]^{i-3} = \beta_3 + \beta_4 \cdot [\text{A}] + \beta_6 \cdot [\text{A}]^3 + \beta_{12} \cdot [\text{A}]^9.$$

Durch Extrapolation dieser Funktion bis $[\text{A}] = 0$ kann β_3 erhalten werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Funktion $F_1([\text{A}])$ im Bereiche $[\text{A}] > 0$ keinen Wendepunkt besitzt. Das gleiche gilt auch für die weiter unten beschriebenen Funktionen.

Die Extrapolation der Funktion $F_1([\text{A}])$ wurde in der Weise durchgeführt, daß $\log F_1([\text{A}]) = f([\text{A}])$ durch eine Parabel der Form

$$\log F_1([\text{A}]) = a + b \cdot [\text{A}] - c \cdot [\text{A}]^2$$

aproximiert wurde. Dabei wurden die berechneten Punkte $\log F_1([\text{A}]) = f([\text{A}])$ so durch die Parabel wiedergegeben, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum darstellte. Für diese Parabel gilt an der Stelle $[\text{A}] = 0$: $a = \log \beta_3$.

Nachdem β_3 bekannt ist, kann eine Funktion

$$F_2([A]) = \frac{F_1([A]) - \beta_3}{[A]} = \beta_4 + \beta_6 \cdot [A]^2 + \beta_{12} \cdot [A]^8$$

gebildet werden, aus welcher ebenfalls durch Extrapolation bis $[A] = 0$ der Wert für β_4 erhalten wird.

Analog wird noch gebildet:

$$F_3([A]) = \frac{F_2([A]) - \beta_4}{[A]^2} = \beta_6 + \beta_{12} \cdot [A]^6 \text{ und}$$

$$F_4([A]) = \frac{F_3([A]) - \beta_6}{[A]^6} = \beta_{12}.$$

Aus den erhaltenen β_i -Werten können die zugehörigen Werte für die Komplexbildungskonstanten berechnet werden.

3.3 Berechnung der N-Werte

Die N-Werte können aus dem Verlauf der Titrationskurve berechnet werden. Für die angenommene Verbindung Me_6A_N gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\beta^N = \frac{[\text{Me}_6\text{A}_N]}{[\text{Me}]^6 \cdot [\text{A}]^N}. \quad (6)$$

Bezeichnet man die Metallionenkonzentration in der Lösung der Bezugsselektrode mit c_1 und die Metallionenkonzentration in der Versuchslösung mit c_2 , so gilt für die gemessene Zellspannung:

$$U = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (7)$$

oder gleichbedeutend:

$$U = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{6} \cdot \ln \frac{c_1^6}{c_2^6}. \quad (7a)$$

Aus Gl. (6) folgt:

$$c_2^6 = \frac{[\text{Me}_6\text{A}_N]}{\beta_N \cdot [\text{A}]^N}. \quad (6a)$$

Da die Metallionen praktisch vollständig an die Triphosphationen gebunden sind, darf man weiterhin setzen:

$$[\text{Me}_6\text{A}_N] = \frac{x}{6} \quad (\text{folgt aus Gl. 2}) \quad (8)$$

$$[A] = y - N \cdot \frac{x}{6} \quad (\text{folgt aus Gl. 5}). \quad (9)$$

Einsetzen von Gl. (8) und Gl. (9) in Gl. (6a) liefert:

$$c_2^6 = \frac{x}{6 \cdot \beta_N \cdot \left(y - N \cdot \frac{x}{6}\right)^N}. \quad (6b)$$

Setzt man Gl. (6b) in Gl. (7a) ein, so erhält man für $y = y_1$:

$$U_1 = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{6} \cdot \ln \frac{c_1^6 \cdot 6 \cdot \beta_N \cdot \left(y_1 - N \cdot \frac{x}{6}\right)^N}{x}.$$

Analog erhält man für $y = y_2$:

$$U_2 = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{6} \cdot \ln \frac{c_1^6 \cdot 6 \cdot \beta_N \cdot \left(y_2 - N \cdot \frac{x}{6}\right)^N}{x}.$$

Betrachtet man die Differenz der Zellspannungen zwischen den Abszissen y_1 und y_2 , so erhält man:

$$U_1 - U_2 = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{N}{6} \cdot \ln \frac{y_1 - N \cdot \frac{x}{6}}{y_2 - N \cdot \frac{x}{6}} \quad (10)$$

Die Gl. (10) enthält N als einzige Unbekannte. Aus dieser Gleichung kann man N an der Stelle

$$y = \frac{y_1 + y_2}{2}$$

berechnen.

4. Die Komplexbildungskonstanten der Metalltriphosphatkomplexe

Aus den Titrationskurven wurden folgende Komplexbildungskonstanten erhalten:

Zink

pH	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0
log K_1	11,36	10,34	9,97	9,46	8,80
log K_2	7,23	6,44	6,06	5,71	5,07
log K_3	17,55	15,41	14,29	13,36	11,49
log K_4	10,33	8,97	8,22	7,66	6,43

Cadmium

pH	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0
log K_1	11,00	10,88	10,57	9,73	8,81
log K_2	7,09	6,97	6,66	5,91	5,17
log K_3	17,38	17,00	16,09	13,91	11,86
log K_4	10,28	10,03	9,43	7,99	6,69

Kupfer

pH	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
log K_1	11,03	10,88	10,66	10,23	9,53
log K_2	7,04	6,92	6,72	6,33	5,84
log K_3	17,13	16,80	16,22	15,07	13,83
log K_4	10,08	9,88	9,50	8,75	7,99

Vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft standen uns Mittel zur Verfügung, wofür wir schon in diesem ersten Teil der Arbeit danken möchten.

Erlangen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1960.

Über die Komplexbildung von Natriumtriphosphat
mit zweiwertigen Metallionen. II

Die Bindungsverhältnisse in Metall-Polyphosphatkomplexen

Von KARL R. ANDRESS und REIMAR NACHTRAB¹⁾

Inhaltsübersicht

Es werden die Me—O-Bindungen, wie sie in Metall-Polyphosphatkomplexen auftreten, an endständigen und mittelständigen PO_4 -Tetraedern von Polyphosphatketten näher diskutiert. Es zeigt sich, daß die Stabilität einer solchen Me—O-Bindung vorwiegend davon abhängt, wieviele freie Ecken ein PO_4 -Tetraeder in einem Metall-Polyphosphatkomplex noch aufzuweisen hat.

Summary

Me—O-bonds, as in polyphosphate complexes, are discussed in detail for terminal and intermediate PO_4 -tetrahedra of polyphosphate chains. The stability of the Me—O-bond depends mainly on the number of free corners of the PO_4 -tetrahedron in the complex.

1. Einleitung

In der ersten Mitteilung²⁾ der hier vorliegenden Arbeit wurde die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der verschiedenen in Lösung nebeneinander vorliegenden Me(II)-Triphosphatkomplexe beschrieben. Für sich allein betrachtet sind diese Komplexbildungskonstanten wenig interessant. Erst durch die Möglichkeit, daß man aus diesen Konstanten in einfacher Weise wieder Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildungsreaktionen des Natriumtriphosphats berechnen kann, können die Komplexbildungskonstanten zur Aufklärung der bei der Komplexbildung ablaufenden Reaktionen verwendet werden.

Außerdem lassen sich auch gewisse Aussagen über die Strukturen der Metalltriphosphatkomplexe machen. Die Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen Komplexbildungsreaktionen weisen nämlich einerseits verschieden starke p_{H} -Abhängigkeit auf, andererseits besitzen sie verschiedene charakteristische Werte.

¹⁾ Aus der Dissertation von R. NACHTRAB, Erlangen 1960.

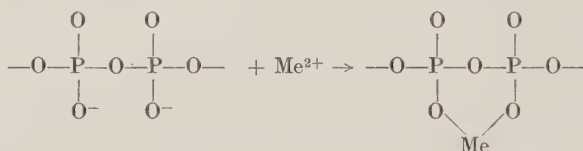
²⁾ K. A. ANDRESS u. R. NACHTRAB, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 1 (1961).

Die Diskussion dieser Gleichgewichtskonstanten soll aber erst in einer späteren Mitteilung behandelt werden. In der vorliegenden Mitteilung soll auf die Bindungsverhältnisse an endständigen und mittelständigen PO_4 -Tetraedern in Polyphosphatketten eingegangen werden.

2. Theoretische Betrachtungen

In den Metall-Polyphosphatkomplexen ist nach VAN WAZER³⁾ das zweiwertige Metallion an O-Atome benachbarter PO_4 -Tetraeder unter Ausbildung von einem oder zwei Chelatringen gebunden.

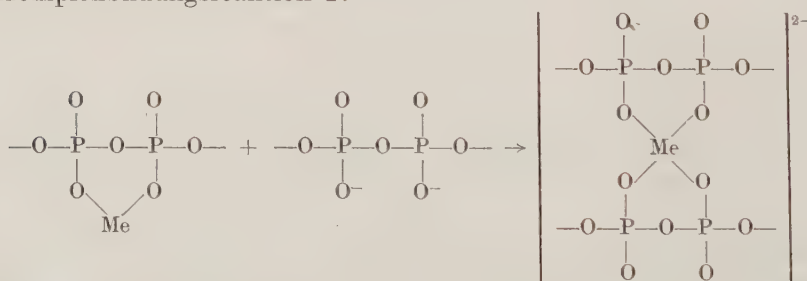
Komplexbildungsreaktion 1:



Die bei dieser Reaktion entstandenen $\text{Me}-\text{O}$ -Bindungen sollen im folgenden als „Komplexbindungen“ bezeichnet werden.

Besitzt das Me^{2+} -Ion die Koordinationszahl 4, so kann es bei genügend großem Überschuß an Polyphosphat unter Bindung eines zweiten Polyphosphations vier Komplexbindungen eingehen.

Komplexbildungsreaktion 2:



Es tritt bei 2 eine neue Reaktion ein, bei welcher zwei weitere Komplexbindungen entstehen, wobei jedoch die beiden negativen elektrischen Ladungen an den Sauerstoffatomen des zweiten Polyphosphations nicht neutralisiert werden. Daher sind diese beiden Stufen der Komplexbildung energetisch ungleichwertig.

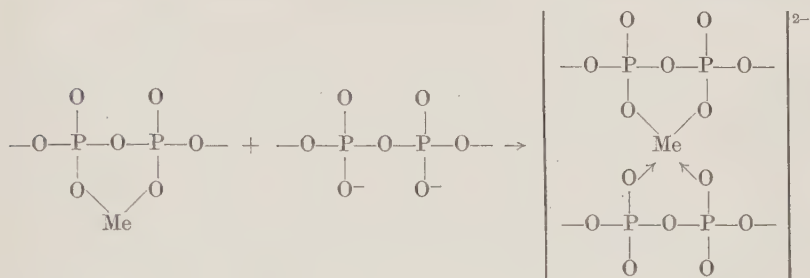
Die vier Komplexbindungen des Metallions bestehen in den meisten Fällen aus dem Bindungshybrid sp^3 oder aus dem Bindungshybrid dsp^2 . Daher sind diese vier Komplexbindungen unter sich völlig gleichartig, und es muß angenommen werden, daß sich bei der Komplexbildungs-

³⁾ J. E. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 655 (1950).

reaktion 2 wegen der Ungleichwertigkeit der beiden Stufen die Bindungsenergie der Me-O-Bindung ändert. Das bedeutet, daß die Bindungsenergie einer Komplexbindung abhängig sein kann von der Anzahl der Komplexbindungen, welche das Metallion eingeht. Diese unter Umständen eintretende Änderung der Bindungsenergie einer Komplexbindung wird im folgenden dadurch berücksichtigt, daß diese Änderung formal nur den beiden bei der Reaktion 2 neu entstandenen Komplexbindungen zugeschrieben wird; das heißt: Wird die Bindung eines Polyphosphations an einen Metall-Polyphosphatkomplex durch Besetzung der beiden noch freien Koordinationsstellen des Metallions erreicht, so sollen die dabei entstehenden Bindungen hier als „koordinative Komplexbindungen“ bezeichnet werden.

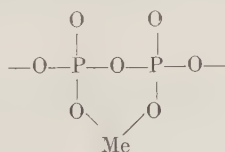
Symbol der koordinativen Komplexbindung: $\text{Me} \leftarrow \text{O}$.

Die Komplexbildungsreaktion 2 ist somit wie folgt zu formulieren:

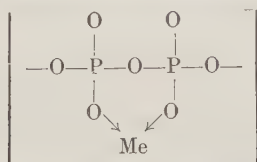


Es wird nun bei den weiteren Betrachtungen so verfahren, als ob in dem Komplex $[\text{Me}(\text{Polyphosphat})_2]$ zwei verschiedene Arten von Komplexbindungen auftreten würden:

1. Zwei normale Komplexbindungen:



2. Zwei koordinative Komplexbindungen:



Es soll noch einmal ausdrücklich klargestellt werden, daß die Aufteilung der Komplexbindungen in „normale Komplexbindungen“ und

„koordinative Komplexbindungen“ nur deshalb durchgeführt wird, weil sich dies für die spätere Behandlung der Bindungsverhältnisse bei den Metall-Triphosphatkomplexen als zweckmäßig erweist. In Wirklichkeit jedoch sind diese vier Me—O-Bindungen durch Hybridisierung energetisch gleichwertig geworden.

2.1 Die π -Bindung im PO_4 -Tetraeder

Da P und O stark voneinander verschiedene Elektronegativitäten aufweisen ($x_p = 2,15$; $x_o = 3,50^4$), ist die P—O-Bindung polarisiert: $\text{P}^+ - \text{O}^-$. Diese ungleichmäßige Ladungsverteilung bewirkt, daß neben den im σ -Bindungshybrid sp^3 festgelegten Elektronen noch freie Elektronen der O-Atome d-Orbitals des P-Atoms besetzen. Es kommt dadurch zur Ausbildung von π -Bindungen, welche einen teilweisen Ausgleich der Ladungsverteilung zwischen P und O bewirken. Dabei ist besonders zu bemerken, daß die Anzahl der π -Bindungen nicht ganzzahlig zu sein braucht. Vielmehr stellt sich durch Ausbildung der π -Bindungen ein energetisch besonders begünstigter Zustand ein, wobei die Polarität der P—O-Bindung teilweise aufgehoben wird. Auf diese Weise bekommt die P—O-Bindung teilweise Doppelbindungscharakter.

Es soll besonders betont werden, daß diejenigen Bindungen des Phosphors, welche zu einem sp^3 -Oktett gehören, unterschieden werden müssen von solchen Bindungen, welche über das Oktett hinaus noch weitere Orbitale mit einbeziehen. Die Oktettbindungen sind von besonderer Wichtigkeit für die Valenzwinkel und die allgemeine Konfiguration des PO_4 -Tetraeders. Die zusätzlichen π -Bindungen, welche d-Orbitale mit einbeziehen, bewirken dagegen nur eine Verkürzung der Atomabstände und eine Änderung der Ladungsverteilung im PO_4 -Tetraeder⁵⁾.

2.2 Über die Verteilung der π -Bindung in verschiedenen gebundenen PO_4 -Tetraedern⁶⁾

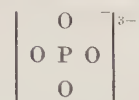
In einem PO_4 -Tetraeder sind die vier Sauerstoffatome durch das Bindungshybrid sp^3 an das Phosphoratom gebunden. Diese vier σ -Bindungen weisen aber, wie oben ausgeführt, mehr oder weniger starken π -Charakter auf.

⁴⁾ J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publishers Inc. New York (1958) Band I, S. 30.

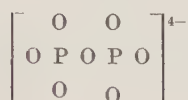
⁵⁾ L. PAULING, J. physic. Chem. **56**, 361 (1952).

⁶⁾ J. R. VAN WAZER, l. c., S. 437.

Bei röntgenographischen Untersuchungen wurde gefunden, daß die vier P—O-Abstände in einem PO₄-Tetraeder des Orthophosphations

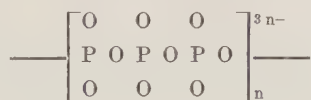


einander gleich sind und jeweils 1,56 Å betragen⁷⁾. Das bedeutet, daß in einem Orthophosphation, in welchem das PO₄-Tetraeder vier freie Sauerstoffatome besitzt, die vier P—O-Bindungen einander vollständig gleich sind und die π -Bindungen gleichmäßig auf die vier σ -Bindungen verteilt sind. Eine P—O-Bindung in einem freien Orthophosphation besteht aus einer σ -Bindung und 0,3–0,4 π -Bindungen. Im Pyrophosphation



dagegen wurden zwei verschiedene P—O-Abstände gefunden. Für den P—O-Abstand des Brückensauerstoffatoms wurden 1,56 Å gefunden, für die P—O-Abstände der 6 freistehenden Sauerstoffatome wurden 1,52 Å gefunden. Das bedeutet, daß in einem PO₄-Tetraeder, welches nur drei freie Ecken aufweist, die π -Bindung nicht mehr gleichmäßig auf die vier σ -Bindungen verteilt ist. Es zeigen hier die drei P—O-Bindungen zu den drei freien Sauerstoffatomen etwas mehr π -Charakter (0,5–0,6 π -Bindungen je σ -Bindung) als die P—O-Bindung zu dem Brückensauerstoffatom.

Bei der Untersuchung von Polyphosphaten



wurde für die P—O-Abstände der freien Sauerstoffatome eines PO₄-Tetraeders 1,51 Å gefunden. Das bedeutet, daß bei einem mittelständigen PO₄-Tetraeder mit nur zwei freien Sauerstoffatomen die π -Bindung noch ungleichmäßiger auf die vier σ -Bindungen verteilt ist als bei einem endständigen PO₄-Tetraeder mit drei freien Sauerstoffatomen. Bei einem mittelständigen PO₄-Tetraeder entfallen auf die Bindung eines Brückensauerstoffatoms nur 0,1–0,3 π -Bindungen je σ -Bindung, während die Bindungen der freien Sauerstoffatome noch mehr π -Charakter aufweisen als bei einem endständigen PO₄-Tetraeder.

Werden bei einem PO₄-Tetraeder schließlich drei Sauerstoffatome zu Brückengliedern, so wird die π -Bindung praktisch vollständig auf die

⁷⁾ J. R. VAN WAZER u. K. A. HOLST, J. Amer. chem. Soc. **72**, 640 (1950).

σ -Bindung des einzigen noch 'freien' Sauerstoffatoms hinausgedrängt. Ein solcher Fall liegt vor bei der Verzweigung von Polyphosphatketten und im P_4O_{10} .

Röntgenographische Untersuchungen von P_4O_{10} ergaben folgende P—O-Abstände: 1,65 Å für Brückensauerstoffatome und 1,40 Å für freie Sauerstoffatome. Aus diesen Atomabständen folgt, daß bei jedem PO_4 -Tetraeder des P_4O_{10} die Bindung des einzigen noch freien Sauerstoffatoms aus einer σ -Bindung und 1,4–1,9 π -Bindungen besteht, während die Bindungen der Brückensauerstoffatome praktisch keinen π -Charakter mehr aufweisen.

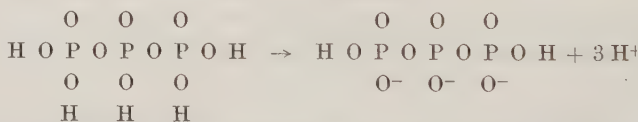
Zusammenfassend kann gesagt werden: Je mehr Sauerstoffatome eines PO_4 -Tetraeders als Brückensauerstoffatome fungieren, desto stärker wird die Lokalisierung der π -Bindung auf die P—O-Bindung der noch freien Sauerstoffatome. Besonders stark wird diese Lokalisierung der π -Bindung, wenn an einem mittelständigen PO_4 -Tetraeder noch ein drittes Sauerstoffatom zu einem Brückensauerstoffatom wird.

2.3 Die Instabilität von PO_4 -Tetraedern mit drei Brückensauerstoffatomen

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt zu ersehen ist, sind bei PO_4 -Tetraedern, bei denen drei Sauerstoffatome als Brückenglieder fungieren, die π -Bindungen praktisch auf eine einzige P—O-Bindung lokalisiert. Dieses hat zur Folge, daß PO_4 -Tetraeder mit drei besetzten Ecken wesentlich instabiler sind als solche PO_4 -Tetraeder, bei denen nur zwei Sauerstoffatome als Brückenglieder wirken, da bei diesen die π -Bindungen im wesentlichen auf zwei P—O-Bindungen verteilt sind. Diese Tatsache kommt in verschiedenen Erscheinungen zum Ausdruck:

2.31 p_H -Titration von Polyphosphorsäuren⁸⁾

Aus den p_H -Titrationskurven von Polyphosphorsäuren ist zu entnehmen, daß auf ein Phosphoratom ein stark saures Wasserstoffion entfällt.



Da Phosphor und Wasserstoff die gleiche Elektronegativität besitzen, ist eine P—O—P-Bindung in bezug auf die Ladungsverteilung etwa gleichwertig mit einer P—O—H-Bindung. Während bei der undissoziierten Triphosphorsäure $H_3P_3O_{10}$ alle drei PO_4 -Tetraeder nur eine freie Ecke besitzen und die π -Bindung in jedem Tetraeder dadurch sehr stark lokalisiert ist, weisen in dem Dihydrogentriphosphation $H_2P_3O_{10}^{3-}$ alle drei PO_4 -Tetraeder zwei freie Ecken auf. Dadurch kann sich die π -Bindung bei jedem PO_4 -Tetraeder auf zwei

⁸⁾ J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds Interscience Publishers Inc. New York (1958) Band I.

P—O-Bindungen verteilen. Das Bestreben der π -Bindung sich auf möglichst viele P—O-Bindungen gleichmäßig zu verteilen ist demnach die treibende Kraft für die Abdissoziation je eines stark sauren Wasserstoffions pro PO_4 -Tetraeder.

Wie im vorhergehenden Abschnitt über die Verteilung der π -Bindung in verschiedenen gebundenen PO_4 -Tetraedern zu ersehen ist, ist die Verteilung der π -Bindung in einem PO_4 -Tetraeder mit zwei freien Ecken und in einem PO_4 -Tetraeder mit drei freien Ecken nicht mehr sehr stark voneinander verschieden. Daher sind auch die letzten beiden Wasserstoffatome des Dihydrogentriphosphations nur noch schwach sauer.

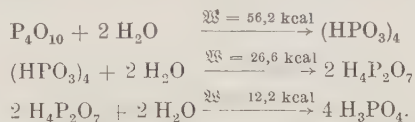
2.32 Hydrolyse von verzweigten Polyphosphaten⁸⁾

Wenn GRAHAMsches Salz, welches aus teilweise verzweigten Polyphosphatketten besteht, der hydrolytischen Spaltung unterworfen wird, so zeigt sich bei der Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu Anfang sehr groß ist und bald stark abnimmt. Diese sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit kommt daher, daß zuerst die Verzweigungsstellen der Polyphosphatketten aufgespalten werden. Die hydrolytische Spaltung von verzweigten Polyphosphaten erfolgt etwa tausendmal rascher als die Spaltung von linearen Polyphosphaten. Auch dieses Verhalten der Polyphosphate ist darauf zurückzuführen, daß ein PO_4 -Tetraeder mit nur einer freien Ecke das Bestreben zeigt, unter Aufspaltung einer Bindung in ein PO_4 -Tetraeder mit zwei freien Ecken überzugehen.

2.33 Hydratation von Phosphorpentoxyd⁸⁾

Das P_4O_{10} besteht aus vier PO_4 -Tetraedern, von denen jedes mit drei anderen PO_4 -Tetraedern verknüpft ist, also jedes Tetraeder nur eine freie Ecke aufweist. Bei der Hydratation entsteht in erster Stufe Tetrametaphosphorsäure, welche nach Abdissoziation der vier stark sauren Wasserstoffionen einen Ring von vier PO_4 -Tetraedern mit je zwei freien Ecken darstellt. Diese Tetrametaphosphorsäure erleidet weiterhin Hydrolyse über Pyrophosphorsäure zu Orthophosphorsäure.

Vergleicht man die bei den einzelnen Stufen auftretenden Wärmetönungen, so findet man, daß besonders die erste Stufe, die Hydratation des P_4O_{10} zu Tetrametaphosphorsäure, von einer sehr starken positiven Wärmetönung begleitet ist



Bei der ersten Stufe, bei welcher zwei P—O—P-Bindungen aufgespalten werden, tritt eine Wärmetönung von 56,2 kcal auf. Bei der zweiten und dritten Stufe, bei denen ebenfalls jeweils zwei P—O—P-Bindungen aufgespalten werden, tritt aber nur eine Wärmetönung von 26,6 kcal bzw. 12,2 kcal auf. Es ist auch hieraus zu ersehen, daß besonders PO_4 -Tetraeder mit nur einer freien Ecke das Bestreben haben, unter Aufspaltung einer Bindung in PO_4 -Tetraeder mit zwei freien Ecken überzugehen.

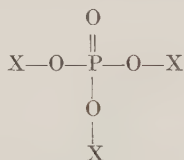
3. Komplexbindungen an endständigen und mittelständigen PO_4 -Tetraedern

In linearen Polyphosphaten treten mittel- und endständige PO_4 -Tetraeder auf. In einer wäßrigen Lösung von Alkalipolyphosphaten liegen somit Polyphosphationen vor, welche aus PO_4 -Tetraedern mit zwei oder drei freien Ecken bestehen. PO_4 -Tetraeder mit drei freien Ecken sind aber nur in alkalischer Lösung wirklich beständig. In neutraler

oder schwach saurer Lösung erleiden sie Hydrolyse, wobei eine freie Ecke durch ein Wasserstoffion besetzt wird.

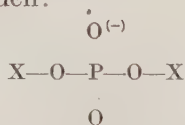
In einer neutralen oder schwach sauren Lösung von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ liegt also stets das Ion $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ vor. Geht nun ein solches Ion mit einem Metallion eine Komplexbindung ein, so entsteht dabei zunächst stets ein PO_4 -Tetraeder mit nur einer freien Ecke. Da aber in PO_4 -Tetraedern mit nur einer freien Ecke die π -Bindungen sehr stark auf eine P—O-Bindung lokalisiert sind, sind solche PO_4 -Tetraeder instabil und zeigen das Bestreben unter Aufspaltung von irgendeiner Bindung wieder in PO_4 -Tetraeder mit zwei freien Ecken überzugehen, wodurch die π -Bindungen wieder auf zwei P—O-Bindungen verteilt werden können.

Damit diese Bindungsverhältnisse durch Formeln übersichtlich ausgedrückt werden können, soll ein PO_4 -Tetraeder mit drei besetzten Ecken, also mit stark lokalisierter π -Bindung, durch folgendes Bild wiedergegeben werden:



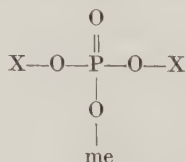
Es soll hier besonders bemerkt werden, daß die beiden Valenzstriche zwischen dem P-Atom und dem freien O-Atom nicht gleichwertig sind. Einer dieser beiden Valenzstriche soll eine σ -Bindung des sp^3 -Hybrides wiedergeben, während der andere Valenzstrich den dieser σ -Bindung überlagerten π -Bindungsanteil des PO_4 -Tetraeders darstellen soll.

Ein PO_4 -Tetraeder mit nur zwei besetzten Ecken, bei welchem die π -Bindung im wesentlichen auf zwei P—O-Bindungen verteilt ist, soll wie folgt wiedergegeben werden:

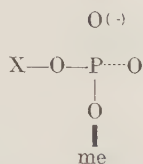


Durch die Klammer um das Vorzeichen der negativen elektrischen Ladung soll ausgedrückt werden, daß diese negative Ladung nicht an ein bestimmtes Sauerstoffatom des PO_4 -Tetraeders gebunden zu sein braucht.

Eine Komplexbindung an einem PO_4 -Tetraeder mit drei besetzten Ecken, welche nur geringe Stabilität aufweist, soll als „schwache Komplexbindung“ bezeichnet werden und demgemäß nur durch einen schwachen Strich symbolisiert werden:



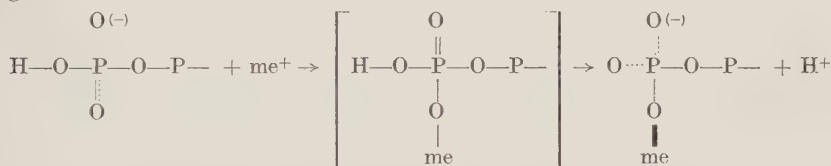
Eine Komplexbindung an einem PO_4 -Tetraeder mit nur zwei besetzten Ecken, welche eine große Stabilität aufweist, soll als „starke Komplexbindung“ bezeichnet werden und daher durch einen starken Bindestrich angedeutet werden:



3.1½ Komplexbindung an ein endständiges PO_4 -Tetraeder

Geht ein endständiges PO_4 -Tetraeder eines Polyphosphations mit einem Metall eine Komplexbindung ein, so kann das dabei zunächst entstehende instabile PO_4 -Tetraeder mit nur einer freien Ecke durch Abdissoziation des Wasserstoffions wieder stabilisiert werden. Es geht somit das PO_4 -Tetraeder wieder in einen stabilen Zustand über und die Komplexbindung weist eine sehr große Stabilität auf, da im allgemeinen die Metallionen stärker als die Protonen an die O-Atome gebunden werden.

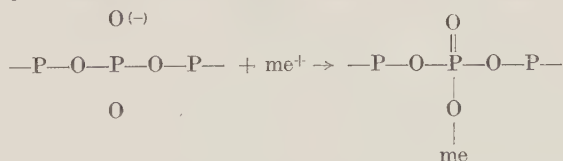
Es ist also die Komplexbildung an einem endständigen PO_4 -Tetraeder folgendermaßen zu formulieren:



3.2 Komplexbindung an einem mittelständigen PO_4 -Tetraeder

Anders liegen die Verhältnisse, wenn ein mittelständiges PO_4 -Tetraeder mit einem Metallion eine Komplexbindung eingeht. Hierbei entsteht stets ein instabiles PO_4 -Tetraeder, das sich nicht wieder stabilisieren kann. Es ist somit erklärlich, daß eine solche Komplexbindung nur eine geringe Stabilität aufweist.

Die Bildung einer schwachen Komplexbindung an einem mittelständigen PO_4 -Tetraeder ist folgendermaßen zu formulieren:



Erlangen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1960.

Über die Komplexbildung von Natriumtriphosphat
mit zweiwertigen Metallionen. III

Die Komplexbildungsreaktionen zwischen Natriumtriphosphat und zweiwertigen Metallionen

Von KARL R. ANDRESS und REIMAR NACHTRAB¹⁾

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

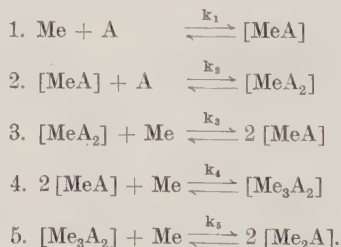
Aus den experimentell bestimmten Komplexbildungskonstanten der Me(II)-Triphosphatkomplexe werden die Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktionen dieser Komplexe berechnet. Aus Größe und p_H -Abhängigkeit dieser Konstanten können Aussagen über die wirklich in Lösung ablaufenden Komplexbildungsreaktionen und über die Strukturen der dabei entstehenden Me(II)-Triphosphatkomplexe gemacht werden.

Summary

From measured stability constants the equilibrium constants for the formation of Me(II)-triphosphate complexes are calculated. Values and p_H -dependence of these constants indicate the reactions leading to the complexes, and the resulting structures.

1. Die Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildungsreaktionen

Bezeichnet man das Triphosphation ohne Rücksicht auf seine Ladung mit A (= Anion)²⁾, so kann man die Entstehung der verschiedenen Me(II)-Triphosphatkomplexe wie folgt angeben:



¹⁾ Aus der Dissertation von R. NACHTRAB, Erlangen 1960.

²⁾ K. R. ANDRESS u. R. NACHTRAB, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 13 (1961).

Die Gleichgewichtskonstanten k_i dieser Komplexbildungsreaktionen lassen sich in einfacher Weise aus den Komplexbildungskonstanten der Me(II) -Triphosphatkomplexe berechnen²⁾.

Die Komplexbildungskonstanten K der verschiedenen Me(II) -Triphosphatkomplexe wurden wie folgt definiert²⁾:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{MeA}_2]}{[\text{Me}] \cdot [\text{A}]^2} & K_2 &= \frac{[\text{MeA}]}{[\text{Me}] \cdot [\text{A}]} \\ K_3 &= \frac{[\text{Me}_3\text{A}_2]}{[\text{Me}]^3 \cdot [\text{A}]^2} & K_4 &= \frac{[\text{Me}_2\text{A}]}{[\text{Me}]^2 \cdot [\text{A}]} \end{aligned}$$

Aus diesen Komplexbildungskonstanten kann man die Gleichgewichtskonstanten k_i für obige Komplexbildungsreaktionen wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} k_1 &= K_2 & k_2 &= K_1/K_2 \\ k_3 &= K_2^2/K_1 & k_4 &= K_3/K_2^2 \\ k_5 &= K_4^2/K_3 \end{aligned}$$

Berechnet man aus den erhaltenen Komplexbildungskonstanten²⁾ diese Gleichgewichtskonstanten k_i , so erhält man die in den Tab. 1–3 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 1

Zink

pH	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0
log k_1	7,23	6,44	6,06	5,71	5,07
log k_2	4,13	3,90	3,91	3,75	3,73
log k_3	3,10	2,54	2,15	1,96	1,34
log k_4	3,09	2,53	2,17	1,94	1,35
log k_5	3,11	2,53	2,15	1,96	1,37

Tabelle 2

Cadmium

pH	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0
log k_1	7,09	6,97	6,66	5,91	5,17
log k_2	3,91	3,91	3,91	3,82	3,64
log k_3	3,18	3,06	2,75	2,09	1,53
log k_4	3,20	3,06	2,77	2,09	1,52
log k_5	3,18	3,06	2,77	2,07	1,52

Tabelle 3

Kupfer

pH	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
log k_1	7,04	6,92	6,72	6,33	5,84
log k_2	3,99	3,96	3,94	3,90	3,69
log k_3	3,05	2,96	2,78	2,43	2,15
log k_4	3,05	2,96	2,78	2,41	2,15
log k_5	3,03	2,96	2,78	2,43	2,15

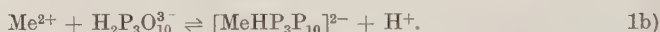
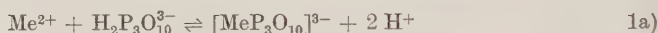
Im folgenden werden die oben formulierten Komplexbildungsreaktionen näher behandelt. Es zeigt sich dabei, daß mit Hilfe der ermittelten Gleichgewichtskonstanten über den Verlauf der bisher nur schematisch formulierten Komplexbildungsreaktionen bestimmte Aussagen gemacht werden können.

2. Bildung und Konstitution von Komplexen des Natriumtriphosphates mit Me^{2+} -Ionen

2.1 Komplexbildungsreaktion 1

Schematische Formulierung: $\text{Me} + \text{A} \xrightleftharpoons{k_1} [\text{MeA}]$.

Diese Reaktion könnte prinzipiell nach zwei verschiedenen Wegen ablaufen:



Zu 1a): Würde die Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung 1a ablaufen, so würde das Metallion mit zwei starken Komplexbindungen³⁾ an die beiden endständigen PO_4 -Tetraeder des Triphosphations gebunden werden (vgl. Abb. 1).

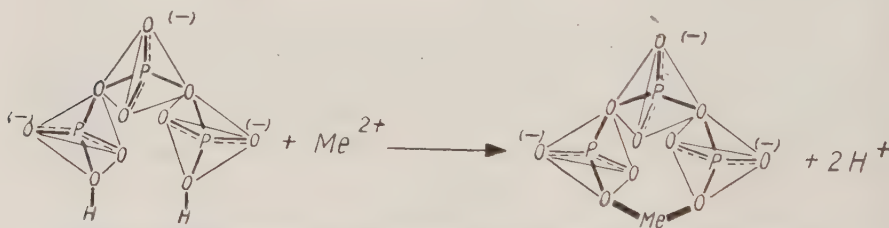
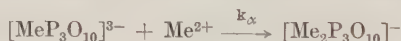


Abb. 1. Komplexbildung an endständigen Tetraedern des Triphosphations

Da bei dieser Reaktion Wasserstoffionen gebildet werden, ist die Gleichgewichtskonstante k_1 dieser Reaktion p_{H} -abhängig.

Außerdem müßte dann bei der Bindung eines zweiten Metallions an den Komplex $[\text{MeP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$ eine Komplexbildungsreaktion α



ablaufen (vgl. Abb. 2). Das Gleichgewicht dieser Komplexbildungsreaktion α müßte jedoch p_{H} -unabhängig sein, da hierbei keine Wasserstoffionen gebildet werden.

Ferner kann in dem Komplex $[\text{Me}_2\text{P}_3\text{O}_{10}]^-$ nur ein Metallion mit einer starken Komplexbindung an das Triphosphation gebunden sein. Das würde bedeuten, daß das neu aufgenommene Metallion mit zwei

schwachen Komplexbindungen³⁾ an den Komplex $[\text{MeP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$ gebunden wird, wobei aber außerdem noch von den beiden starken Komplexbindungen in dem Komplex $[\text{MeP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$ eine Bindung in eine schwache Komplexbindung übergehen muß.

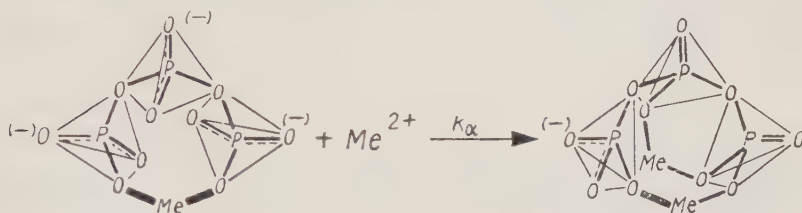


Abb. 2. Bindung eines zweiten Metallions

Berechnet man nun k_α nach $k_\alpha = \frac{K_1}{K_2}$ für dieses Gleichgewicht, so findet man bei verschiedenen p_H -Werten die in Tab. 4 wiedergegebenen Werte:

Tabelle 4
 p_H -Abhängigkeit von k_α , Gegenüberstellung von k_α und k_4 ⁴⁾

p_H	Cu^{2+}		Cd^{2+}		Zn^{2+}	
	$\log k_\alpha$	$\log k_4$	$\log k_\alpha$	$\log k_4$	$\log k_\alpha$	$\log k_4$
8,0	—	—	3,18	3,20	3,11	3,09
7,0	3,03	3,05	3,06	3,06	2,53	2,53
6,0	2,96	2,96	2,77	2,77	2,15	2,17
5,0	2,78	2,78	2,07	2,09	1,96	1,94
4,0	2,43	2,41	1,52	1,52	1,35	1,37
3,0	2,15	2,15	—	—	—	—

Aus der Tab. 4 ist zu entnehmen:

1. k_α ist p_H -abhängig, d. h. bei der Reaktion α



werden Wasserstoffionen gebildet.

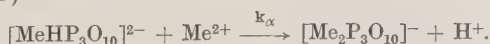
2. k_α ist gleichgroß wie k_4 , das bedeutet:

Bei der Reaktion α wird das zweite Metallion unter Ausbildung von zwei schwachen Komplexbindungen an den Komplex $[\text{MeA}]$ gebunden.

Daher ist die Komplexbildungsreaktion α so zu formulieren, daß

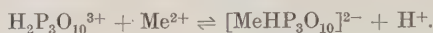
1. bei der Reaktion Wasserstoffionen entstehen und

2. das Me^{2+} -Ion mit zwei schwachen Komplexbindungen gebunden wird (vgl. Abb. 3)



⁴⁾ k_4 gilt für die Komplexbildungsreaktion 4, bei welcher zwei schwache Komplexbindungen gebildet werden.

Daraus folgt nun andererseits wieder, daß die Komplexbildungsreaktion 1: $\text{Me} + \text{A} \rightleftharpoons [\text{MeA}]$ wie folgt zu formulieren ist:



Die Komplexbildungsreaktion 1 kann daher zugunsten der Reaktion 1b entschieden werden.

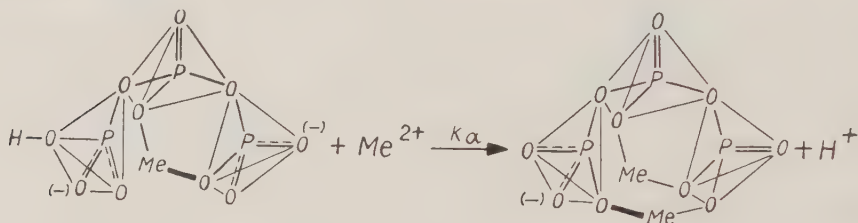


Abb. 3. Bindung eines zweiten Metallions

Es kann somit gezeigt werden, daß beim Natriumtriphosphat die Komplexbildung damit einsetzt, daß ein Metallion an die Ecken von zwei benachbarten PO_4 -Tetraedern angelagert wird (vgl. Abb. 4). Das entspricht auch dem von VAN WAZER⁵⁾ angenommenen Reaktionsverlauf.

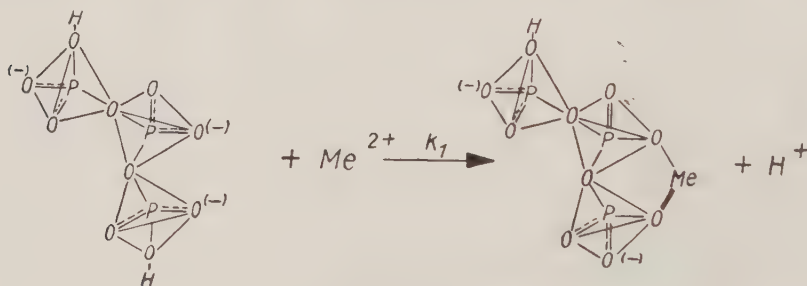


Abb. 4. Bindung eines Metallions an benachbarte PO_4 -Tetraeder

Vergleicht man k_1 in den Tab. 1–3 mit den anderen Gleichgewichtskonstanten, so sieht man, daß k_1 wesentlich größer als die anderen Gleichgewichtskonstanten ist. Das kann darauf zurückgeführt werden, daß bei der ersten Stufe der Komplexbildung das Metallion mit einer starken und einer schwachen Komplexbindung an das Triphosphation gebunden wird, während bei allen weiteren Komplexbildungsreaktionen nur noch schwache Komplexbindungen gebildet werden.

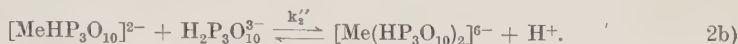
2.2 Komplexbildungsreaktion 2

Schematische Formulierung: $[\text{MeA}] + \text{A} \xrightleftharpoons{k_2} [\text{MeA}_2]$.

Auch diese Komplexbildungsreaktion kann prinzipiell nach zwei verschiedenen Wegen ablaufen:

⁵⁾ J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 655 (1950).

Wie bei der Komplexbildungsreaktion 1 nachgewiesen werden konnte, besitzt der Komplex $[\text{MeA}]$ die Zusammensetzung $[\text{MeHP}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Daher kann man folgende zwei Reaktionen formulieren:



Zu 2a:

Da bei dieser Reaktion keine Wasserstoffionen entstehen, muß das Gleichgewicht von 2a pH -unabhängig sein. Es erfolgt die Absättigung der beiden noch freien Koordinationsstellen des Metallions durch zwei schwache Komplexbindungen (vgl. Abb. 5). Daher ist zu erwarten, daß die Gleichgewichtskonstante k_2' etwa gleich der Gleichgewichtskonstanten k_4 ist. Es zeigt sich aber, daß k_2 deutlich größer als k_4 ist.

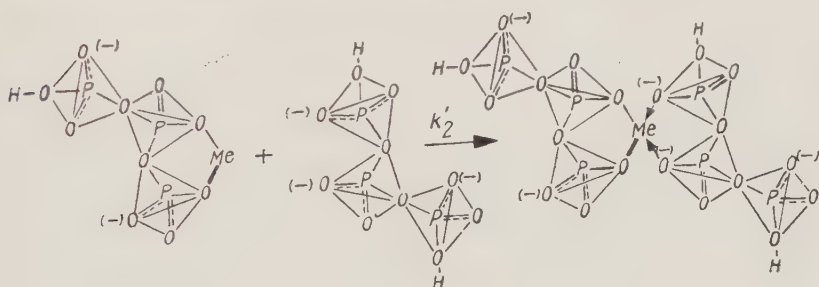


Abb. 5. Schema der Komplexbildungsreaktion 2

Zu 2b:

Da bei dieser Reaktion Wasserstoffionen entstehen, ist zu erwarten, daß das Gleichgewicht pH -abhängig ist. Es erfolgt die Absättigung der beiden noch freien Koordinationsstellen des Metallions durch eine starke und eine schwache Komplexbindung (vgl. Abb. 6). Es wäre somit zu erwarten, daß die Gleichgewichtskonstante k_2'' etwa gleich der Gleichgewichtskonstanten k_1 ist und ebenso wie diese pH -abhängig ist. Es zeigt sich aber, daß die berechnete Gleichgewichtskonstante k_2 (siehe Tab. 1–3) wesentlich kleiner als k_1 ist und auch nur sehr wenig vom pH -Wert der Lösung abhängt.

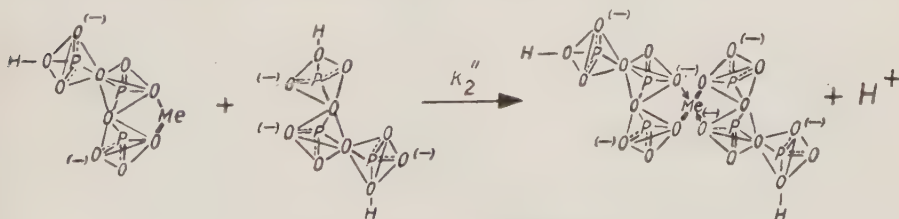
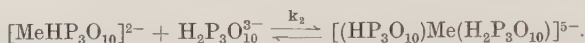


Abb. 6. Zweites Schema der Komplexbildungsreaktion 2

Vergleicht man in den Tab. 1–3 die Werte von k_1 , k_2 und k_4 , so kann man ersehen:

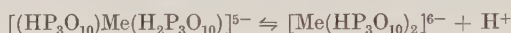
1. k_2 liegt näher bei k_4 als bei k_1 ; k_2 ist nur sehr wenig p_H -abhängig. Daraus folgt: Die Reaktion $[MeA] + A \rightarrow [MeA_2]$ läuft im wesentlichen nach 2a ab:



2. Da aber k_2 in geringem Maße p_H -abhängig und größer als k_4 ist, folgt, daß neben der Reaktion 2a noch in geringem Ausmaße die Reaktion 2b abläuft:



Die nach diesen beiden Reaktionen entstehenden Komplexe stellen nicht grundsätzlich voneinander verschiedene Verbindungen dar, sondern stehen durch folgende Gleichgewichtsreaktion miteinander in Beziehung:



d. h. bei der Komplexbildungsreaktion 2 wird ein bisher nicht saurer Wasserstoff des Triphosphations mäßig sauer und dissoziiert teilweise ab.

Eigentlich wäre nach der π -Bindungsverteilung in den PO_4 -Tetraedern³⁾ des Komplexes $[(HP_3O_{10})Me(H_2P_3O_{10})]^{5-}$ zu erwarten, daß dieses Wasserstoffion stark sauer wird. Daß dies aber offensichtlich nicht der Fall ist, kann vielleicht durch die hohe negative Ladung des Komplexions $[(HP_3O_{10})Me(H_2P_3O_{10})]^{5-}$ erklärt werden. Genauere Angaben über die Lage des obigen Gleichgewichtes können aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht entnommen werden, doch zeigt ein Vergleich der Konstanten k_1 , k_2 und k_4 , daß dieses Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Komplexes $[(HP_3O_{10})Me(H_2P_3O_{10})]^{5-}$ liegt.

2.3 Komplexbildungsreaktion 3

Schematische Formulierung: $[MeA_2] + Me \xrightleftharpoons{k_3} 2 [MeA]$.

Nach den Ergebnissen bei den Komplexbildungsreaktionen 1 und 2 muß die Komplexbildungsreaktion 3 wie folgt formuliert werden (vgl. Abb. 7):

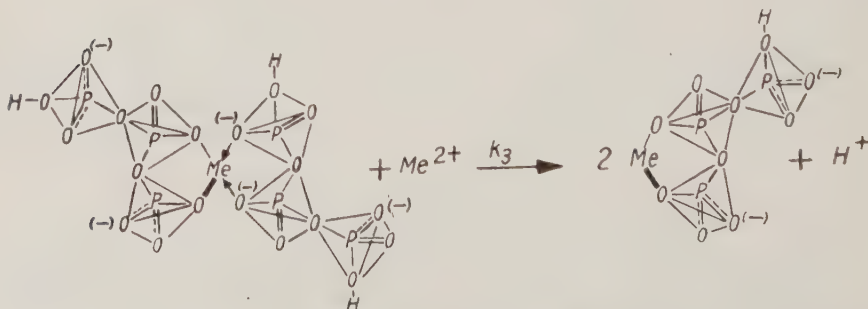
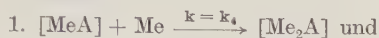


Abb. 7. Schema der Komplexbildungsreaktion 3

2.4 Komplexbildungsreaktion 4

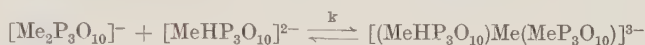
Schematische Formulierung: $2 [\text{MeA}] + \text{Me} \xrightleftharpoons{k_4} [\text{Me}_3\text{A}_2]$.

Diese so formulierte Reaktion stellt eine trimolekulare Reaktion dar und muß daher kinetisch als Summe der beiden Komplexbildungsreaktionen



aufgefaßt werden.

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion 2:



kann nach

$$k = \frac{K_3}{K_4 \cdot K_2}$$

aus den Komplexbildungskonstanten der bei dieser Reaktion beteiligten Komplexe berechnet werden. Führt man diese Berechnung durch, so zeigt sich dabei, daß jedesmal $k = 1$ gefunden wird. Dieses Ergebnis ist auch zu erwarten, da bei dieser Reaktion keine neuen Komplexbindungen gebildet werden.

Für die hier durchgeführten Betrachtungen soll die Komplexbildungsreaktion 4 als trimolekulare Reaktion aufgefaßt werden. Betrachtet man die Gleichgewichtskonstante k_4 , so sieht man, daß diese p_{H} -abhängig ist, d. h. bei der Komplexbildungsreaktion 4 müssen Wasserstoffionen gebildet werden. Die Reaktion ist daher wie folgt zu formulieren (vgl. Abb. 8):

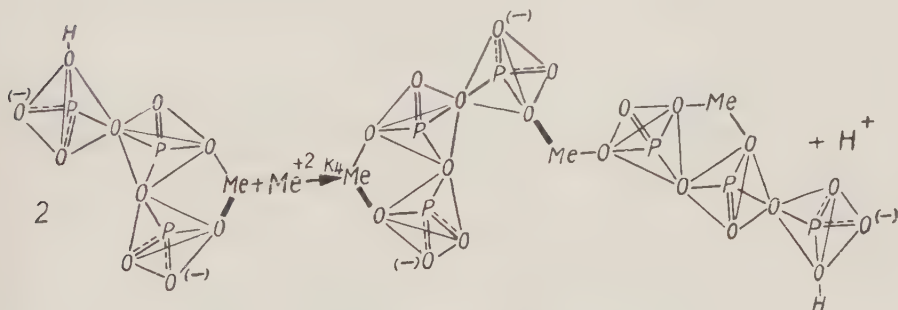
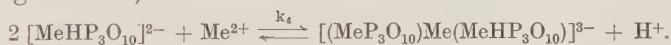


Abb. 8. Schema der Komplexbildungsreaktion 4

Bei näherer Betrachtung sieht man, daß bei dieser Reaktion zwei schwache Komplexbindungen gebildet werden. Es wurde daher k_4

schon mehrmals als Gleichgewichtskonstante für eine Reaktion, bei welcher zwei schwache Komplexbindungen gebildet werden, herangezogen.

2.5 Komplexbildungsreaktion 5

Schematische Formulierung: $[\text{Me}_3\text{A}_2] + \text{Me} \xrightleftharpoons{k_5} 2 [\text{Me}_2\text{A}]$.

Nach den vorhergehenden Komplexbildungsreaktionen muß diese Komplexbildungsreaktion folgendermaßen formuliert werden (vgl. Abb. 9):

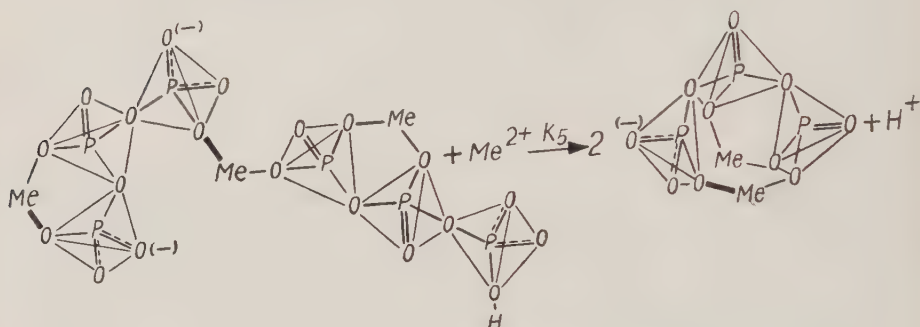


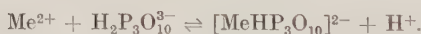
Abb. 9. Schema der Komplexbildungsreaktion 5

Es werden bei dieser Reaktion ebenso wie bei der vorhergehenden Reaktion 4 zwei schwache Komplexbindungen gebildet. Es ist experimentell und erwartungsgemäß $k_5 = k_4$ gefunden worden. Ferner werden bei dieser Reaktion auch Wasserstoffionen gebildet, da die Gleichgewichtskonstante k_5 ebenfalls wie k_1 p_{H} -abhängig ist.

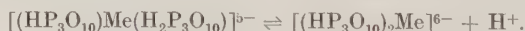
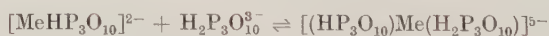
3. Zusammenfassende Betrachtung der behandelten Komplexbildungsreaktionen

Durch Diskussion der Gleichgewichtskonstanten k_i der verschiedenen Komplexbildungsreaktionen konnte nachgewiesen werden, daß die Komplexbildung zwischen Natriumtriphosphat und zweiwertigen Metallionen in Wirklichkeit nach folgenden Reaktionen abläuft:

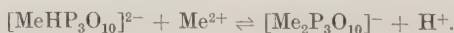
Reaktion a:



Reaktion b:



Reaktion c:



Reaktion d:



Bei der oben angeführten Reaktion a wird das Metallion unter Bildung eines Chelatringes an zwei benachbarte PO_4 -Tetraeder des Triphosphations gebunden.

Bei der Reaktion b werden die beiden noch freien Koordinationsstellen des Metallions unter Bildung eines zweiten Chelatringes von den O-Atomen zweier benachbarter PO_4 -Tetraeder eines zweiten Triphosphations besetzt. Dadurch dissoziiert ein Wasserstoffion dieses zweiten Triphosphations teilweise ab.

Bei der Reaktion c wird das zweite Metallion unter Bildung eines weiteren Chelatringes an den Komplex $[\text{MeHP}]\text{O}_{10}]^{2-}$ gebunden. Dabei tritt dieses Metallion an die beiden endständigen PO_4 -Tetraeder des Triphosphates.

Für die Reaktion d ist die Gleichgewichtskonstante $k = 1$, da bei dieser Reaktion keine Komplexbindungen gebildet werden.

Außerdem konnte nachgewiesen werden, daß eine Komplexbindung an einem PO_4 -Tetraeder mit zwei freien Ecken eine wesentlich größere Stabilität aufweist als eine Komplexbindung an einem PO_4 -Tetraeder mit nur einer freien Ecke.

Erlangen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1960.

Lebenslauf

Am 12. August 1931 wurde ich, REIMAR NACHTRAB, als Sohn des Chemikers LEONHARD NACHTRAB und dessen Ehefrau GERTRUD, geb. BEILKE, zu Berlin-Charlottenburg geboren. Im Jahre 1933 verzogen meine Eltern nach Roth bei Nürnberg. Dort besuchte ich von 1938 bis 1942 die Volksschule. Im Jahre 1942 trat ich in die damalige Oberschule, jetzt Oberrealschule, in Schwabach über und legte dort 1951 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1951/52 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen. Im Juli 1954 legte ich dort die Diplomchemiker-Vorprüfung ab und im Februar 1957 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Das Diplom für Chemie erhielt ich im Mai 1958.

Von Januar 1955 bis September 1960 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen angestellt.

Seit Mai 1959 bin ich verheiratet.

